

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5089188号
(P5089188)

(45) 発行日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)

(24) 登録日 平成24年9月21日 (2012. 9. 21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 211/54 (2006. 01)

C O 7 C 211/54 C S P

G O 3 G 5/06 (2006. 01)

G O 3 G 5/06 3 1 2

G O 3 G 5/047 (2006. 01)

G O 3 G 5/047

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2007-30595 (P2007-30595)
 (22) 出願日 平成19年2月9日 (2007. 2. 9)
 (65) 公開番号 特開2008-195634 (P2008-195634A)
 (43) 公開日 平成20年8月28日 (2008. 8. 28)
 審査請求日 平成22年2月4日 (2010. 2. 4)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 石塚 由香
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 田中 正人
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

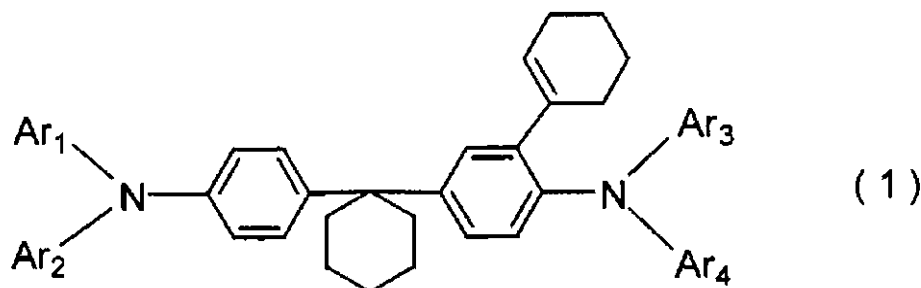
(54) 【発明の名称】 アミン化合物、電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示されるアミン化合物。

【化 1】



10

(式 (1) 中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ独立に、アルキル基置換のフェニル基、フェニル基置換のフェニル基、無置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基、又は、無置換のフェナントリル基を示す。)

【請求項 2】

20

前記 $Ar_1 \sim Ar_4$ が、それぞれ、アルキル基置換フェニル基である請求項 1 に記載のアミン化合物。

【請求項 3】

前記アルキル基置換フェニル基が、4 - メチルフェニル基である請求項 2 に記載のアミン化合物。

【請求項 4】

支持体及び該支持体上に設けられた電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、該電荷輸送物質の少なくとも 1 種が請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアミン化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

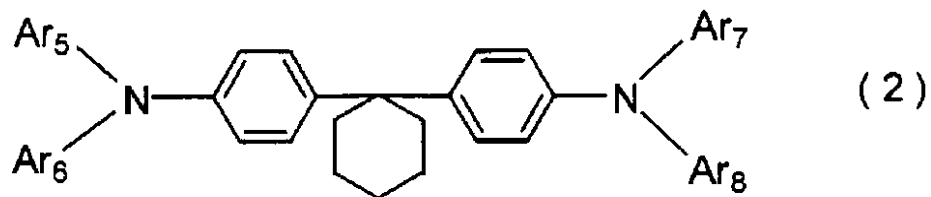
【請求項 5】

前記感光層が、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に設けられた前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する請求項 4 に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記感光層が、前記電荷輸送物質として、更に下記一般式 (2) で示されるアミン化合物を含有する請求項 4 又は 5 に記載の電子写真感光体。

【化 2】

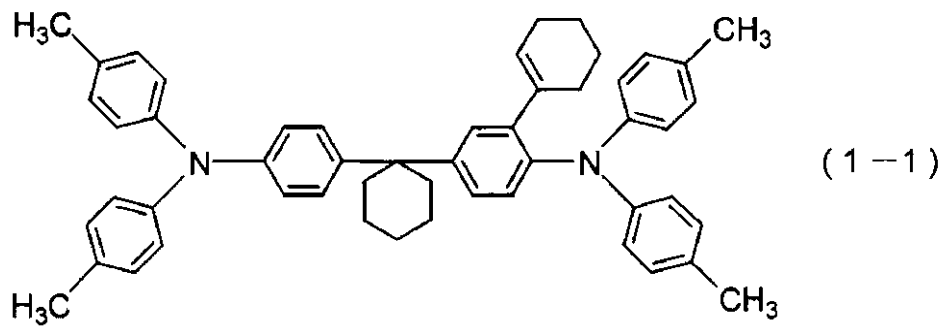


(式 (2) 中、 $Ar_5 \sim Ar_8$ は、それぞれ独立に、アルキル基置換のフェニル基、フェニル基置換のフェニル基、無置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基、又は、無置換のフェナントリル基を示す。)

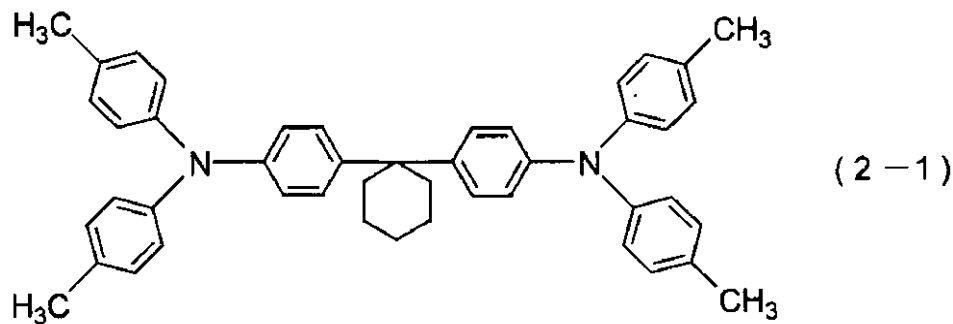
【請求項 7】

前記一般式 (1) で示されるアミン化合物が下記式 (1 - 1) で示されるアミン化合物であり、かつ前記一般式 (2) で示されるアミン化合物が下記式 (2 - 1) で示されるアミン化合物である請求項 6 に記載の電子写真感光体。

【化 3】



10



20

【請求項 8】

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーで現像して該電子写真感光体上にトナー像を形成する現像手段及び該トナー像を転写材上に転写した後に該電子写真感光体上に残るトナーを除去するクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの手段とを共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 9】

30

請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した該電子写真感光体に対して露光を行って該電子写真感光体上に静電潜像を形成する露光手段、該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーで現像して該電子写真感光体上にトナー像を形成する現像手段及び該電子写真感光体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のアミン化合物、該アミン化合物を含有する電子写真感光体、並びに該電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、複写機やプリンター等の電子写真装置には、有機の電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体（有機電子写真感光体）が広く用いられている。

【0003】

電子写真感光体の電位特性（感度や残留電位）は、感光層に用いる材料の種類に依存する。例えば、電荷発生物質に関しては電荷発生効率に優れる材料を選択し、また、電荷輸送物質に関しては電荷発生物質からの電荷注入効率に優れ、更に感光層内における電荷移動度の高い材料を選択することが、電子写真感光体の電位特性の向上につながる。

50

【 0 0 0 4 】

このような電荷輸送物質としては一般的にトリアリールアミン構造を有する化合物が挙げられる。

その中でも電荷移動度が比較的高いとされているものに、2つのトリアリールアミン構造を有するビストリアリールアミン化合物が知られている（特許文献1、特許文献2）。

【 0 0 0 5 】

特に、昨今の電子写真装置の高速化（プロセススピードの高速化）に伴い、高電荷移動度化が更に重要になってきている。その理由の1つとして、高移動度化により、帯電 - 露光という1プロセス間での感光体中の電荷の滞留が生じ難くなり、電位の繰り返し使用時の変動が抑えられ、結果として出力画像の安定性が高まると考えられている。

10

【 0 0 0 6 】

ところが、上記開示されているビストリアリールアミン化合物を用いた場合でも十分な画像安定性が得られているとはいえないのが現状である。具体的には、出力画像中、前回転時に光が照射された部分のみ表面電位が低下し、画像上、濃度が濃くなる、いわゆるポジゴーストや、前回転時に光が照射された部分のみ濃度が薄くなる、ネガゴースト、あるいは、繰り返し使用時の電位の変動による画像安定性の低下が引き起こされている。

【 0 0 0 7 】

よって更なる画像安定性を向上させることが電子写真感光体に求められている。

【特許文献1】特開昭51-93224号公報

【特許文献2】特開昭58-58551号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、高電荷移動度を示す新規アミン化合物であるビストリアリールアミン化合物を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の目的は、上記アミン化合物を用いた電子写真感光体であって、高電荷移動度が達成され、電位特性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

本発明の更に別の目的は、上記電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

30

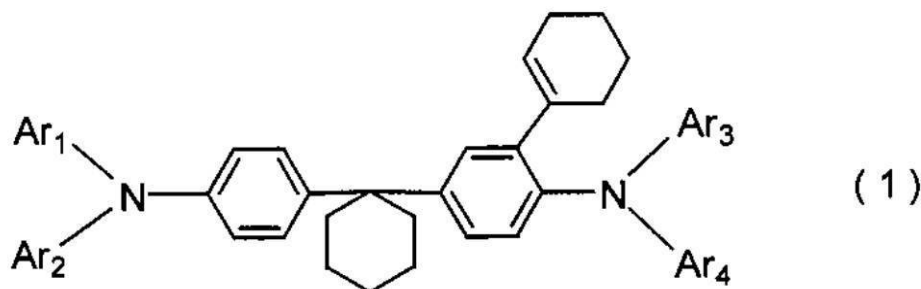
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明に従って、下記一般式(1)で示されるアミン化合物が提供される。

【 0 0 1 2 】

【化4】



40

【 0 0 1 3 】

式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、アルキル基置換のフェニル基、フェニル基置換のフェニル基、無置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基、又は

50

、無置換のフェナントリル基を示す。

【 0 0 1 4 】

また、本発明に従って、支持体及び該支持体上に設けられた電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、該電荷輸送物質の少なくとも１種が上記アミン化合物であることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明に従って、上記電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、溶剤に対する溶解性に優れ、かつ高電荷移動度を示すアミン化合物（ピストリアールアミン化合物）を提供することができる。

【 0 0 1 7 】

また、上記アミン化合物を電荷輸送物質として用いた電子写真感光体においても、高電荷移動度が達成され、繰り返し使用時でも安定した電位を維持し、画像安定性に寄与できる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明によれば、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。

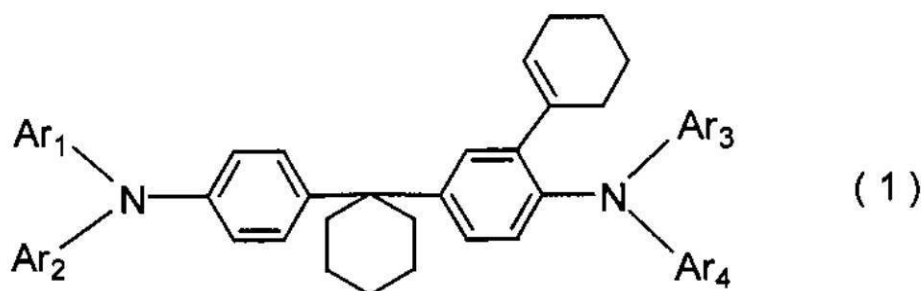
【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

本発明は、下記一般式（１）で示されるアミン化合物である。

【 0 0 2 0 】

【化５】



【 0 0 2 1 】

前記一般式（１）中の $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ独立に、アルキル基置換のフェニル基、フェニル基置換のフェニル基、無置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基、又は、無置換のフェナントリル基を示す。

【 0 0 2 3 】

前記アルキル基置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（*n*-プロピル基、*i*-プロピル基）、ブチル基（*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基）等である。

【 0 0 2 4 】

また置換基の数としては、溶剤に対する溶解性の観点から１個又は２個が好ましい。

【 0 0 2 5 】

一般式（１）中の $Ar_1 \sim Ar_4$ において、上記で示した基の中で、溶解性の観点から、好ましくはアルキル基置換フェニル基であり、より具体的には４-メチルフェニル基が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

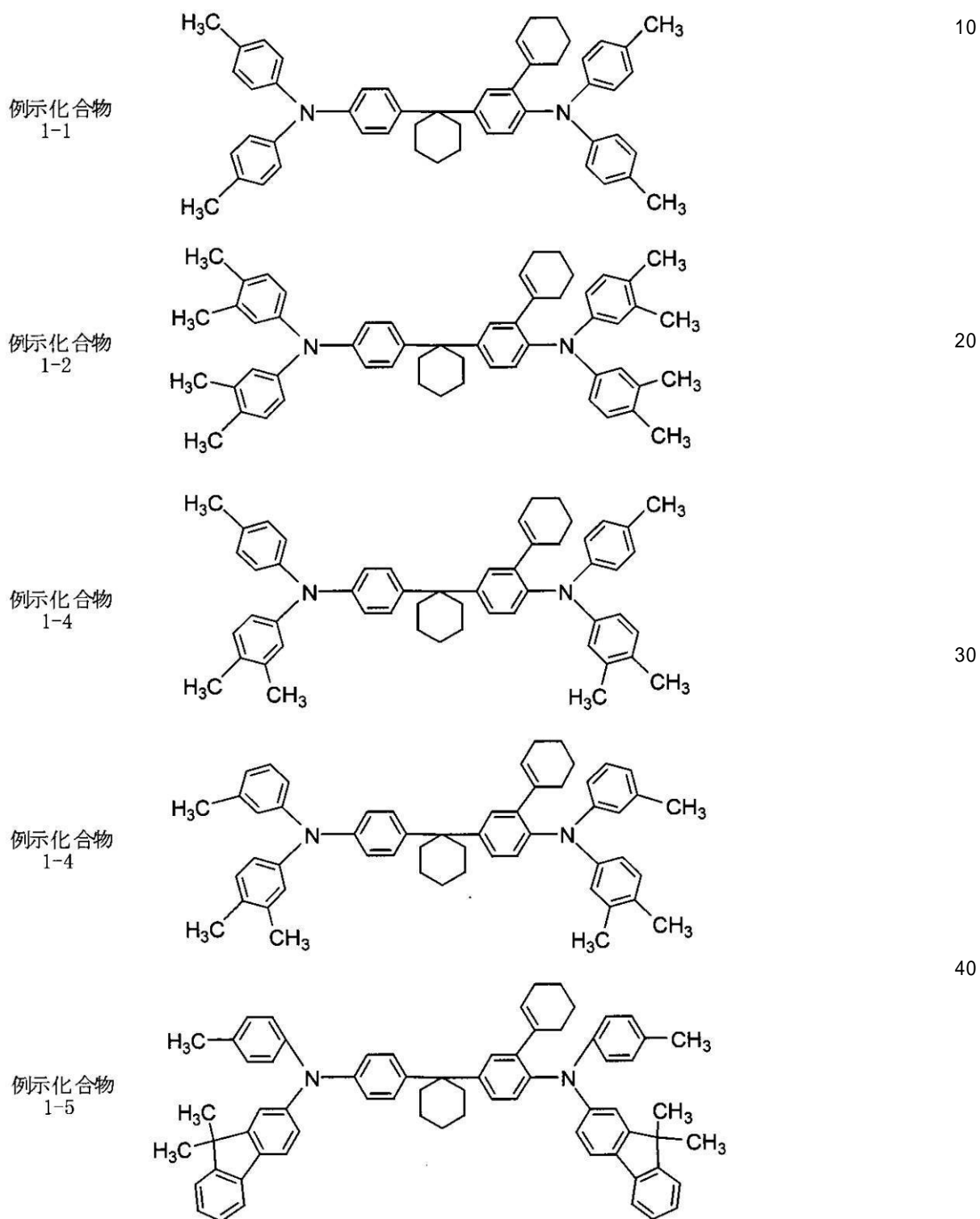
一般式(1)で示されるアミン化合物の電荷移動度が優れる理由の詳細は解明されていないが、本発明者らは、一般式(1)中においてシクロヘキセニル基があることで、電荷の移動をより高めている理由の1つになっているのではないかと考えている。

【0027】

以下に、本発明のアミン化合物の例示化合物を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

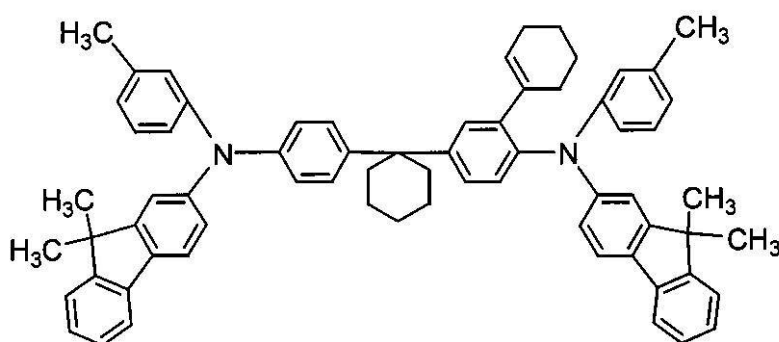
【0028】

【化6】

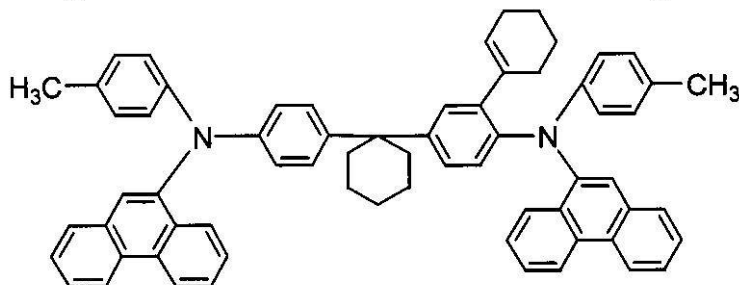


【0029】

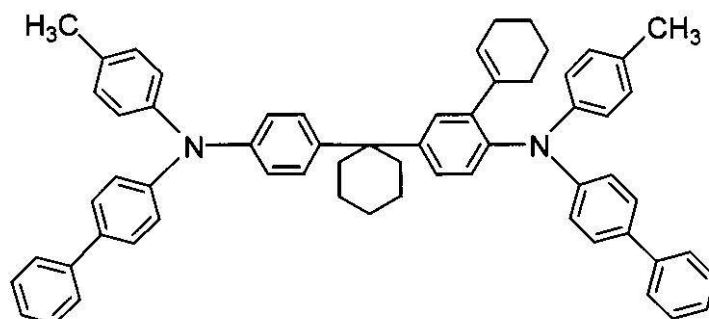
【化 7】

例示化合物
1-6

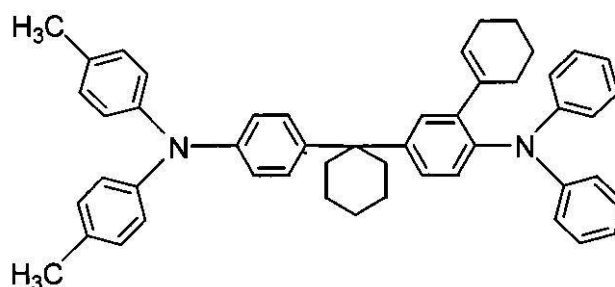
10

例示化合物
1-7

20

例示化合物
1-8

30

例示化合物
1-9

【 0 0 3 0 】

これらの中でも、例示化合物 1 - 1 や例示化合物 1 - 2 が好ましく、より一層好ましくは例示化合物 1 - 1 である。

40

【 0 0 3 1 】

なお一般式 (1) で示されるアミン化合物の合成方法としては、特に限定はされないが、例えば、下記式 (3) を出発原料として、下記式 (4) ~ (7) で示される化合物等と Ullmann 反応を行ってもよい。

【 0 0 3 2 】

ただし、一般式 (1) 中の $Ar_1 \sim Ar_4$ が異なる場合、アセチル化剤として例えば無水酢酸を用いて、アセチル基を有する化合物、例えば下記式 (13) で示される化合物を合成する。続いて、前記アセチル基を有する化合物と芳香族ハロゲン化物として例えば下記式 (4) ~ (7) で示される化合物等と Ullmann 反応を行い、その後、脱アセチル化剤として、酸や塩基を用いて下記式 (14) を得て、更に、Ullmann 反応を行

50

い一般式(1)中の $Ar_1 \sim Ar_4$ が異なるアミン化合物を得てもよい。またあるいは複数種の芳香族ハロゲン化物の仕込み量を調整し、一般式(3)を用いて1回のUllmann合成で $Ar_1 \sim Ar_4$ が異なるアミン化合物を得てもよい。

【0033】

また、下記式(3)と塩基や酢酸パラジウムと芳香族ハロゲン化物として例えば下記式(4)～(12)で示される化合物等を用いて一般式(1)を合成してもよい。また一般式(1)中の $Ar_1 \sim Ar_4$ が異なる場合は、下記式(4)～(12)の仕込み量を調整し、合成してもよい。

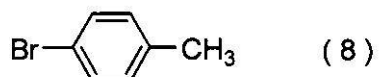
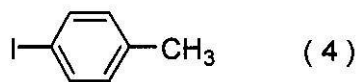
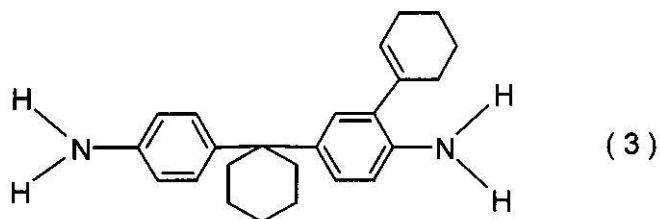
【0034】

更に、シクロヘキサノンとトリアリールアミンを出発原料として合成してもよい。

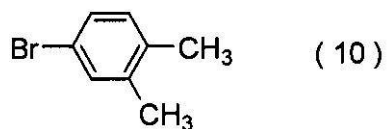
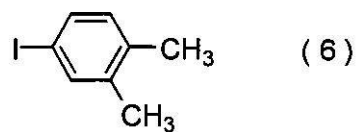
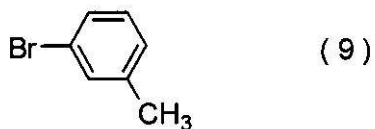
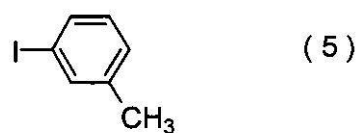
10

【0035】

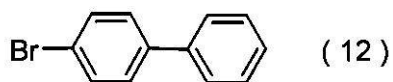
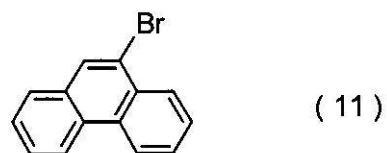
【化 8】



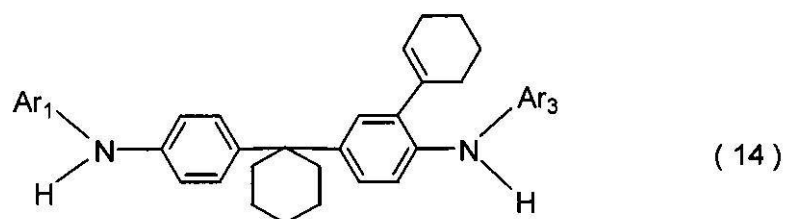
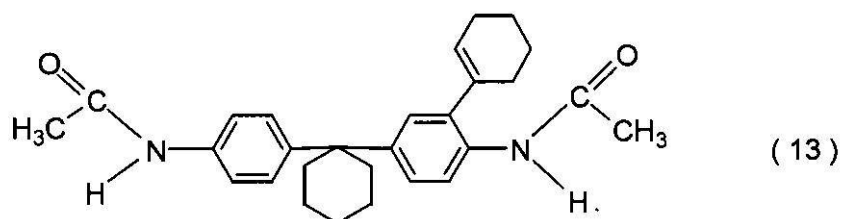
10



20



30



40

【0036】

式(14)中、 Ar_1 及び Ar_3 は、一般式(1)中の Ar_1 及び Ar_3 と同様である。

【0037】

本発明のアミン化合物は、電子写真感光体の電荷輸送物質として用いることができる。上述のとおり、本発明の電子写真感光体は、支持体及び該支持体上に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が前記一般式(1)で示されるアミン化合物を

50

電荷輸送物質として少なくとも１種含有する電子写真感光体である。

【００３８】

感光層は、電荷輸送物質と電荷発生物質を同一の層に含有する単層型感光層であっても、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに分離した積層型（機能分離型）感光層であってもよいが、電子写真特性の観点からは積層型感光層が好ましい。また、積層型感光層には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した順層型感光層と、支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した逆層型感光層があるが、電子写真特性の観点からは順層型感光層が好ましい。また、電荷発生層を積層構造としてもよく、また、電荷輸送層を積層構成としてもよい。

【００３９】

感光層が複数の層から構成された層である場合、本発明のアミン化合物は、感光層を構成する層のうち少なくとも１層に含有されていればよい。

【００４０】

支持体としては、導電性を有していればよく（導電性支持体）、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス等の金属製（合金製）の支持体を用いることができる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム・酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成した層を有する上記金属製支持体やプラスチック製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子等の導電性粒子を適当な結着樹脂と共にプラスチックや紙に含浸した支持体や、導電性結着樹脂を有するプラスチック製の支持体等を用いることもできる。また、支持体の形状としては、円筒状やベルト状等が挙げられるが、円筒状が好ましい。

【００４１】

また、支持体の表面は、レーザー光等の散乱による干渉縞の防止等を目的として、切削処理、粗面化処理、又はアルマイト処理等を施してもよい。

【００４２】

支持体と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）又は後述の中間層との間には、レーザー光等の散乱による干渉縞の防止や、支持体の傷の被覆を目的とした導電層を設けてもよい。導電層は、カーボンブラック、金属粒子及び金属酸化物粒子等の導電性粒子を結着樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は５～４０μmであることが好ましく、特に１０～３０μmであることがより好ましい。

【００４３】

また、支持体又は導電層と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、バリア機能や接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護等のために形成される。

【００４４】

中間層は、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エチルセルロース樹脂、エチレン・アクリル酸コポリマー、エポキシ樹脂、カゼイン樹脂、シリコーン樹脂、ゼラチン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ユリア樹脂等の樹脂や、酸化アルミニウム等の材料を用いて形成することができる。中間層の膜厚は０．０５～５μmであることが好ましく、特に０．３～１μmであることがより好ましい。

【００４５】

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾ等のアゾ顔料や、金属フタロシアニン、非金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料や、インジゴ、チオインジゴ等のインジゴ顔料や、ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミド等のペリレン顔料や、アンスラキノン、ピレンキノン、ジベンズピレンキ

10

20

30

40

50

ノン等の多環キノン顔料や、スクワリリウム色素や、ピリリウム塩及びチアピリリウム塩や、トリフェニルメタン色素や、セレン、セレン - テルル、アモルファスシリコン等の無機物質や、キナクリドン顔料や、アズレニウム塩顔料や、キノシアニン等のシアニン染料や、アントアントロン顔料や、ピラントロン顔料や、キサンテン色素や、キノンイミン色素や、スチリル色素や、硫化カドミウムや、酸化亜鉛等が挙げられる。これら電荷発生物質は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0046】

また、これら電荷発生物質の中でも、感度の観点から、フタロシアニン顔料やアゾ顔料が好ましく、中でもフタロシアニン顔料がより好ましい。

【0047】

また、フタロシアニン顔料の中でも、特にオキシチタニルフタロシアニンあるいはクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が優れた電荷発生効率を示す。

【0048】

更に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の中でも、電位特性の安定性の観点から、Cu K 特性X線回折におけるブラッグ角 2θ が $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニンがより好ましい。

【0049】

なお、本発明において、X線回折の測定は、Cu K 線を用いて次の条件で行った。

【0050】

使用測定機：マック・サイエンス社製、全自動X線回折装置MXP18

X線管球：Cu

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

スキャン方法：2 θ / スキャン

スキャン速度：2 deg. / min

サンプリング間隔：0.020 deg.

スタート角度 (2θ) : 5 deg.

ストップ角度 (2θ) : 40 deg.

ダイバージェンススリット：0.5 deg.

スキャタリングスリット：0.5 deg.

レシービングスリット：0.3 deg.

湾曲モノクロメーター使用

【0051】

感光層が積層型感光層である場合、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、スチレン - ブタジエンコポリマー、ブチラール樹脂、ベンザール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル樹脂、ユリア樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニルコポリマー、酢酸ビニル樹脂、及び塩化ビニル樹脂等が挙げられる。特に、ブチラール樹脂が好ましい。これらは、単独、混合又は共重合体として1種又は2種以上用いることができる。

【0052】

電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂及び溶剤と共に分散して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。分散方法としては、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミル、アトライター、液衝突型高速分散機等を用いた方法が挙げられる。電荷発生物質と結着樹

10

20

30

40

50

脂との割合は、質量比で 0.3 : 1 ~ 10 : 1 の範囲が好ましい。

【0053】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、使用する結着樹脂や電荷発生物質の溶解性や分散安定性から選択される。有機溶剤としては、アルコール、スルホキシド、ケトン、エーテル、エステル、脂肪族ハロゲン化炭化水素及び芳香族化合物等が挙げられる。

【0054】

電荷発生層の膜厚は 5 μm 以下であることが好ましく、特に 0.1 μm 以上 2 μm 以下であることがより好ましい。また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を必要に応じて添加することもできる。

【0055】

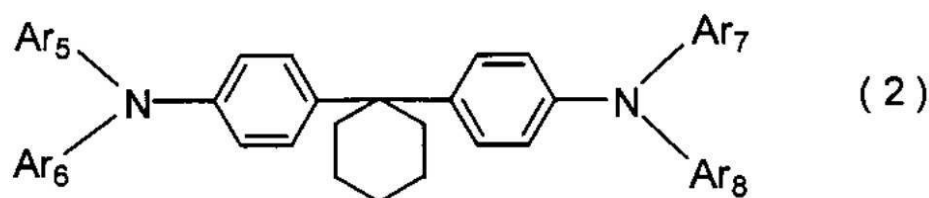
本発明の電子写真感光体に用いられる電荷輸送物質の少なくとも 1 種は、前記一般式 (1) で示されるアミン化合物である。なお、前記一般式 (1) で示されるアミン化合物は 2 種以上併用してもよい。また、本発明の効果を損ねない範囲で、前記一般式 (1) で示されるアミン化合物以外の電荷輸送物質を併用してもよい。

【0056】

前記一般式 (1) で示されるアミン化合物以外の電荷輸送物質としては、前記一般式 (1) で示されるアミン化合物以外のトリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、及びブタジエン化合物等が挙げられる。これらの中でも、前記一般式 (1) で示されるアミン化合物以外のトリアリールアミン化合物を併用することが好ましく、その中でも、下記一般式 (2) で示されるアミン化合物が、本発明の効果を損ねないという観点でより好ましい。

【0057】

【化 9】

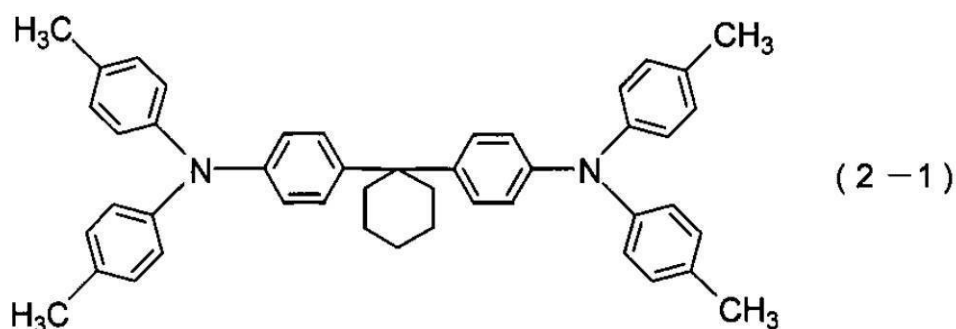


【0058】

前記一般式 (2) 中の Ar₅ ~ Ar₈ は、それぞれ独立に、アルキル基置換のフェニル基、フェニル基置換のフェニル基、無置換のフェニル基、アルキル基置換のフルオレニル基、又は、無置換のフェナントリル基を示す。その中でもより好ましい基としては、4-メチルフェニル基が挙げられ、構造としては下記式 (2-1) で示される。

【0059】

【化 10】



10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

感光層（電荷輸送層）に前記一般式（１）で示されるアミン化合物とそれ以外の電荷輸送物質とを併せて含有させる場合、前記一般式（１）で示されるアミン化合物の割合は、感光層（電荷輸送層）中の電荷輸送物質全質量に対して５０質量％以上であることが好ましい。５０質量％より少ないと、高電荷移動度が達成され難くなる。

【 0 0 6 1 】

感光層が積層型感光層である場合、電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル樹脂等が挙げられる。特に、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂が好ましい。これらは、単独、混合又は共重合体として１種又は２種以上用いることができる。

10

【 0 0 6 2 】

電荷輸送層は、電荷輸送物質と結着樹脂を溶剤に溶解して得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、質量比で０．３：１～１０：１の範囲が好ましい。また、クラックを防止する観点から、乾燥温度は６０℃以上１５０℃以下が好ましく、特に８０℃以上１２０℃以下がより好ましい。また乾燥時間は１０分以上６０分以下が好ましい。

20

【 0 0 6 3 】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、プロパノールやブタノール等のアルコール（特に炭素原子数３以上のアルコール）、アニソール、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が用いられる。

【 0 0 6 4 】

また、電荷輸送層を積層構成とする場合は、電子写真感光体の支持体側の電荷輸送層を前記一般式（１）で示されるアミン化合物を含有する電荷輸送層とすることが好ましい。また、電子写真感光体の表面側の電荷輸送層については、電子写真感光体の機械的強度を高めるために、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合及び／又は架橋させることによって硬化させてなる層とすることが好ましい。連鎖重合性官能基としては、例えば、アクリル基、アルコキシシリル基及びエポキシ基等が挙げられる。連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合及び／又は架橋させるためには、熱、光又は放射線（電子線等）を用いることができる。

30

【 0 0 6 5 】

電子写真感光体の感光層が積層型感光層であって、積層型感光層を構成する電荷輸送層が１層である場合、その電荷輸送層の膜厚は５μm以上４０μm以下であることが好ましく、特に８μm以上３０μm以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 6 】

電荷輸送層を積層構成とした場合の電子写真感光体の支持体側の電荷輸送層の膜厚は、５μm以上３０μm以下であることが好ましく、電子写真感光体の表面側の電荷輸送層については、１μm以上２０μm以下であることが好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

感光層が単層型感光層である場合、該単層型感光層は、上記電荷発生物質及び上記電荷輸送物質を上記結着樹脂及び上記溶剤と共に分散して得られる単層型感光層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【 0 0 6 8 】

また、電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を必要に応じて添加することもできる。

50

【 0 0 6 9 】

本発明の感光層上には、該感光層を保護することを目的とした保護層を設けてもよい。保護層は、上述した各種結着樹脂を溶剤に溶解して得られる保護層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。また、樹脂モノマーあるいはオリゴマーを溶剤に溶解して得られる保護層用塗布液を塗布し、これを硬化及び／又は乾燥させることによって保護層を形成してもよい。硬化には、光、熱又は放射線（電子線等）を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

保護層の膜厚は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $7\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、保護層には、導電性粒子等を必要に応じて添加することもできる。

10

【 0 0 7 1 】

上記各層の塗布液を塗布する際には、例えば、浸漬塗布法（浸漬コーティング法）、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法又はブレードコーティング法等の塗布方法を用いることができる。

【 0 0 7 2 】

また、電子写真感光体の最表面の層（表面層）には、シリコンオイル、ワックス、ポリテトラフルオロエチレン粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素等の潤滑剤を含有させてもよい。

【 0 0 7 3 】

20

図 1 に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成を示す。

【 0 0 7 4 】

図 1 において、円筒状の本発明の電子写真感光体 1 は、軸 2 を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体 1 の表面は、回転過程において、帯電手段 3（一次帯電手段：帯電ローラ等）により、正又は負の所定電位の均一に帯電される。次いで、原稿からの反射光であるスリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された露光光 4 を受ける。こうして電子写真感光体 1 の表面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

30

【 0 0 7 5 】

電子写真感光体 1 の表面に形成された静電潜像は、次いで現像手段 5 内の現像剤に含まれる荷電粒子（トナー）で正規現像又は反転現像により可転写粒子像（トナー像）として顕画化されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体 1 の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段 6（転写ローラ等）からの転写バイアスによって、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体 1 と転写手段 6 との間（当接部）に電子写真感光体 1 の回転と同期して取り出されて給送された転写材 P に順次転写されていく。この時、転写手段 6 にはバイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。

【 0 0 7 6 】

40

トナー画像の転写を受けた転写材 P（最終転写材（紙やフィルム等）の場合）は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段 8 へ搬送されてトナー像の定着処理を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。転写材 P が一次転写材（中間転写材等）の場合は、複数回の転写工程の後に定着処理を受けてプリントアウトされる。

【 0 0 7 7 】

トナー像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 7（クリーニングブレード等）によって転写残りの現像剤（トナー）等の付着物の除去を受けて清浄面化される。近年、クリーナレスシステムも研究され、転写残り現像剤を直接、現像器等で回収することもできる。更に、前露光手段（不図示）からの前露光光（不図示）により除電処理さ

50

れた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図 1 に示すように、帯電手段 3 が帯電ローラ等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0078】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 7 等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 7 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 1 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 10 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 9 とすることができる。

10

【0079】

また、露光光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0080】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、LED プリンター、FAX、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応し得るが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用し得るものである。

20

【実施例】

【0081】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【0082】

(合成例 1)

例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物を以下のとおりにして合成した。

【0083】

前記式 (3) で示される化合物 20 部、4 - ヨードトルエン 60 . 3 部、炭酸カリウム 17 . 6 部及び銅触媒 11 . 1 部を混合し、o - ジクロロベンゼン 20 ml 中で攪拌しながら 190 °C まで昇温させて 12 時間還流させた。反応終了後、トルエン 100 ml を加えて濾過し、洗浄した後、溶剤を減圧留去した。得られた残留物をヘキサン/トルエンの比率が 4 / 1 である混合溶剤 20 ml に溶解させ、シリカ 105 部と展開溶剤としてヘキサン/トルエンの比率が 4 / 1 である混合溶剤を用いてシリカゲルカラムクロマトを行った。更にその後、溶剤を減圧留去し、得られた残留物を、酢酸エチルを用いて加熱溶解後、冷却し、結晶出しを行った。得られた結晶をろ過、乾燥し、例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物を得た。収量 21 部、収率 51 . 2 %、HPLC 純度 97 . 3 %であった。

30

【0084】

得られた上記式 (1 - 1) で示されるアミン化合物の IR スペクトルを図 2 に、¹H - NMR スペクトルを図 3 に示す。測定装置及び条件は以下のとおりである。

40

【0085】

・ NMR

測定装置：FT NMR 装置 JNM - EX 400 (日本電子(株)製)

測定周波数：400 MHz

パルス条件：5 . 0 μs

データポイント：32768

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：100 回

測定温度：25

50

測定用サンプル：測定試料 50 mg を直径 5 mm のサンプルチューブに入れ、溶媒として CDCl_3 (TMS 0.05%) を添加することによって調製した。

【0086】

・IR

測定装置：FT-IR 420 (日本分光(株)製)

分解能： 4 cm^{-1}

積算回数：16回

測定用サンプル：測定試料 5 mg を KBr に混合することによって調製した。

【0087】

^1H -NMR スペクトルより得られた CDCl_3 中 TMS 基準の化学シフト (ppm) を以下に示す。 10

【0088】

7.09 (d) : 2.2 H,

6.92 ~ 7.04 (m) : 17.6 H,

6.81 (d) : 4.2 H,

5.37 (s) : 1.0 H,

2.22 ~ 2.30 (m) : 16.7 H,

1.51 ~ 1.55 (m) : 14.1 H。

【0089】

(実施例 1)

20

直径 30 mm、長さ 357.5 mm のアルミニウムシリンダーを支持体とした。

【0090】

次に、このアルミニウムシリンダーに対して、湿式(液体)ホーニング装置を用いて、湿式ホーニング処理を行った。湿式ホーニング処理後のアルミニウムシリンダーの表面粗さは、 $R_{\text{max}} D = 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_z = 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_a = 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $S_m = 58\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、研磨材としては、球状アルミナビーズ(商品名：CB-A30S、昭和電工(株)製、平均粒径： $30\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。

【0091】

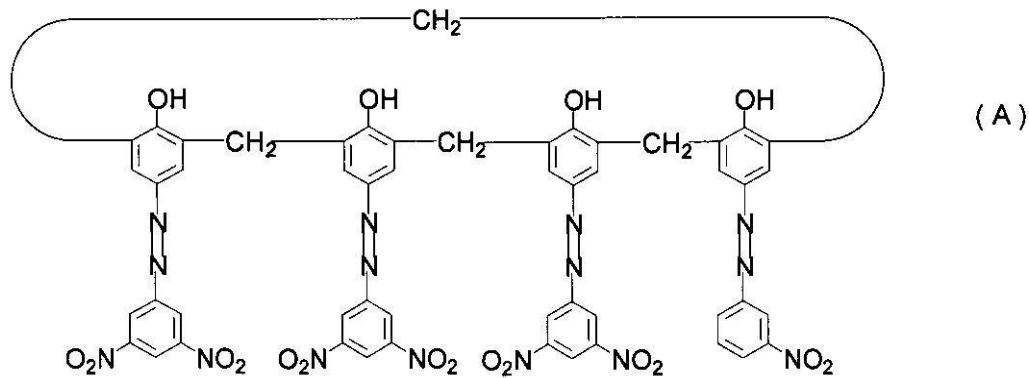
次に、N-メトキシメチル化ナイロン 3 部及び共重合ナイロン 3 部をメタノール 65 部 / n-ブタノール 30 部の混合溶剤に溶解させることによって、中間層用塗布液を調製した。この中間層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを 100 で 10 分間乾燥させることによって、膜厚が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の中間層を形成した。 30

【0092】

次に、CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2θ が $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有す結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン 4 部と下記式(A)で示される化合物 0.04 部とを、シクロヘキサノン 100 部にポリビニルブチラル樹脂(商品名：エスレック BX-1、積水化学工業(株)製) 2 部を溶解させた液に加えた。その後、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 23 ± 3 の雰囲気下で 1 時間分散し、分散後、酢酸エチル 100 部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を中間層上に浸漬塗布し、これを 100 で 10 分間乾燥させることによって、膜厚が $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。 40

【0093】

【化 1 1】



10

【0094】

次に、例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物 70 部及びポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z 400、三菱ガス化学（株）製）100 部を、クロロベンゼン 600 部とメチラル 150 部の混合溶媒に溶解して、塗布液とした。液が均一になってから 1 日間放置した後の上記塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、これを 100 で 60 分間乾燥させることによって、膜厚が 23 μm の電荷輸送層を形成し、感光体 1 を得た。

【0095】

20

（実施例 2）

実施例 1 において、例示化合物 1 - 2 で示されるアミン化合物に代えて電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして感光体 2 を作製した。

【0096】

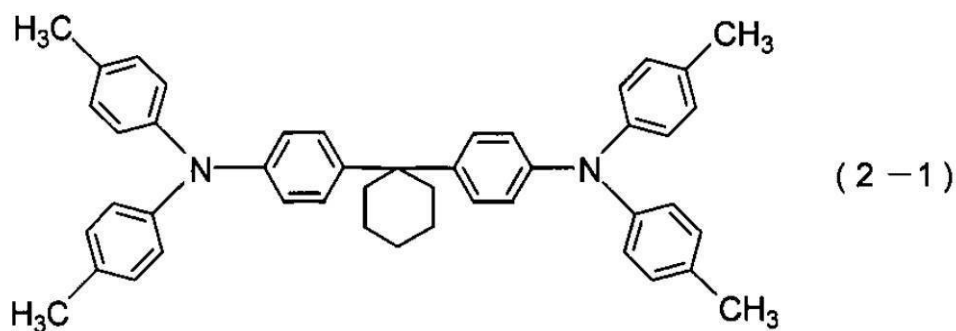
（実施例 3）

実施例 1 において、アミン化合物として例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物を 35 部に変更し、更に、下記一般式（2 - 1）で示されるアミン化合物を 35 部加えて電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして感光体 3 を作製した。

【0097】

【化 1 2】

30



40

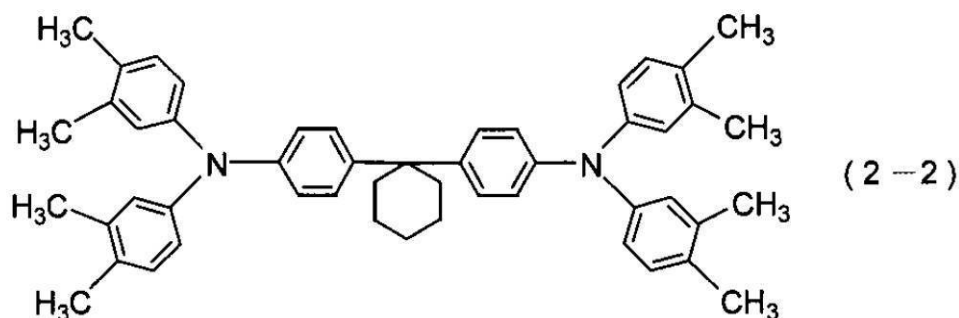
【0098】

（実施例 4）

実施例 1 において、例示化合物 1 - 1 を、例示化合物 1 - 2 で示されるアミン化合物を 35 部と下記一般式（2 - 2）で示されるアミン化合物を 35 部として電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして感光体 4 を作製した。

【0099】

【化 1 3】



10

【0100】

(比較例1)

実施例1において、上記一般式(2-1)で示されるアミン化合物に代えて電荷輸送層を形成した以外は、実施例1と同様にして比較感光体1を作製した。

【0101】

(比較例2)

実施例1において、上記一般式(2-2)で示されるアミン化合物に代えて電荷輸送層を形成した以外は、実施例1と同様にして比較感光体2を作製したが、アミン化合物が電荷輸送層表面に析出してしまった。

20

【0102】

<評価>

次の様にして、感光体1～4及び比較感光体1、2の電荷移動度、電位変動及びゴーストを測定した。

【0103】

<電荷移動度>

電荷移動度の測定は、タイムオブフライト測定に基づいて、次のようにして行った。予め金電極側に負の電圧を印加し、窒素ガスレーザー光を金電極側から試料に照射した。その際、アルミニウム電極とアース間に入れた挿入抵抗を光電流が流れることによって生じる電位の時間変化をデジタルオシロスコープで記録した。デジタルオシロスコープに出力された波形について前後から接線を引き、この交点からトランジットタイム t が求められる。波形が分散型になる場合を想定し、出力波形について両対数プロットをとり、この接線の交点からトランジットタイム t を求めた。電荷移動度 μ の算出は、膜厚を L 、印加電圧を V として下記数式(1)から決定した。

30

【0104】

また、電荷移動時間は電荷移動度を基に算出した；

$$\mu = L^2 / (V \cdot t) \cdots (1)$$

尚、測定環境は25 / 50%RHの状態で行った。

【0105】

測定結果を表1に示す。なお、表1に記載の電荷移動度は電界強度が 2.5×10^5 [V/cm]のときの値である。

40

【0106】

<電位変動及びゴースト>

評価装置は、キヤノン(株)製複写機GP405(プロセススピードは210mm/sec、(一次)帯電手段は直流電流に交流電流を重ねたゴムローラー型の接触帯電(帯電ローラー)、露光手段はレーザー像露光、現像手段は1成分磁性ネガトナー非接触現像系、転写手段はローラー型接触転写系、クリーニング手段はゴムブレードをカウンター方向に設定したクリーナー、前露光手段はヒューズランプを用いた前露光)を用いて、上記電子写真感光体をこの装置に設置した。

50

【0107】

低温/低湿(温度15 /湿度10%RH)の雰囲気装置を設置し、帯電ローラーの交流成分を1500Vpp、1500Hzとし、直流成分を-700Vとした時の暗部電位(Vd)、及び780nmレーザー露光量が0.21μJ/cm²設定での照射における明部電位(Vl)、更にVl後の1回転目の残留電位(Vsl)を測定した。なお前露光量はNDフィルターを装着することによって30%減光させた。

【0108】

電子写真感光体の表面電位は、評価装置から、現像用カートリッジを抜き取り、そこに電位測定装置を挿入し測定を行った。電位測定装置は、現像用カートリッジの現像位置に電位測定プローブを配置することで構成されており、電子写真感光体に対する電位測定プローブの位置は、ドラム軸方向のほぼ中央、ドラム表面からのギャップを3mmとした。

10

【0109】

その後、10000枚の通紙耐久評価を行い、その直後の、暗部電位(Vd)、明部電位(Vl)、残留電位(Vsl)を上記と同様の方法で測定した。なお、電位の変動量を以下のように定義し、絶対値が小さいと電位変動が小さいと判断した；

初期暗部電位(Vd) - 耐久後暗部電位(Vd) = 変動量 Vd

初期明部電位(Vl) - 耐久後明部電位(Vl) = 変動量 Vl

初期残留電位(Vsl) - 耐久後残留電位(Vsl) = 変動量 Vsl

【0110】

シーケンスはA4サイズ6%印字において、1枚ごとに1回停止する間欠モード(10秒/枚)とした。

20

【0111】

続いて、更に10000枚通紙耐久評価を行い、その直後のゴースト画像(画像濃度差)の評価を行った。

【0112】

ゴースト画像の評価は前露光を消灯し、転写紙A4サイズ縦方向に印字する際に感光ドラムにおいて1回転目の帯電後に明部電位(Vl)の像露光を行い、2回転目の帯電後に中間調電位(Vht)の露光を行い、現像、転写を行った。これを10枚出力した。得られた転写紙上において、感光ドラム1回転目の電位履歴が2回転目の電位に影響を与えるかを転写紙上の中間調部における画像濃度の差(ゴースト)として評価した。濃度は、マクベス社製マクベス反射濃度計RD-918を用いた。なお画像濃度の差の具体的な評価方法としては中間調部において電位履歴のある部分とない部分において濃度を測定し、その濃度差を求めた。この測定を1枚の紙に対して5点行い、5点の平均値を求めた。これを10枚分行い、それらの平均値を求めた(10枚の平均値)。標準白色0.01、標準黒色1.0において、濃度差0.03以下を良好とした。結果を表1に示す。

30

【0113】

【表 1】

表 1

	電荷移動度 ($\times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	電位 (Vd)			電位 (Vl)			電位 (Vsl)			ゴースト 20000 枚後
		初期	10000 枚後	ΔVd	初期	10000 枚後	ΔVl	初期	10000 枚後	ΔVsl	
実施例 1	6.2	-700	-695	-5	-180	-220	+40	-40	-100	+60	0.023
実施例 2	5.5	-700	-690	-10	-190	-240	+50	-45	-105	+60	0.025
実施例 3	5.8	-700	-695	-5	-180	-215	+35	-35	-95	+60	0.023
実施例 4	5.6	-700	-695	-5	-180	-220	+40	-40	-95	+55	0.024
比較例 1	5.0	-700	-680	-20	-185	-245	+60	-40	-130	+90	0.034
比較例 2		析出のため測定・評価不可能									

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図 1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図である。

【図 2】例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物の IR スペクトルである。

【図 3】例示化合物 1 - 1 で示されるアミン化合物の ^1H - NMR スペクトルである。

【符号の説明】

【0115】

10

20

30

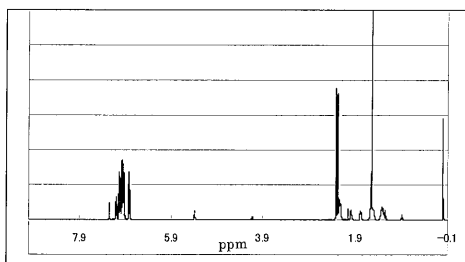
40

50

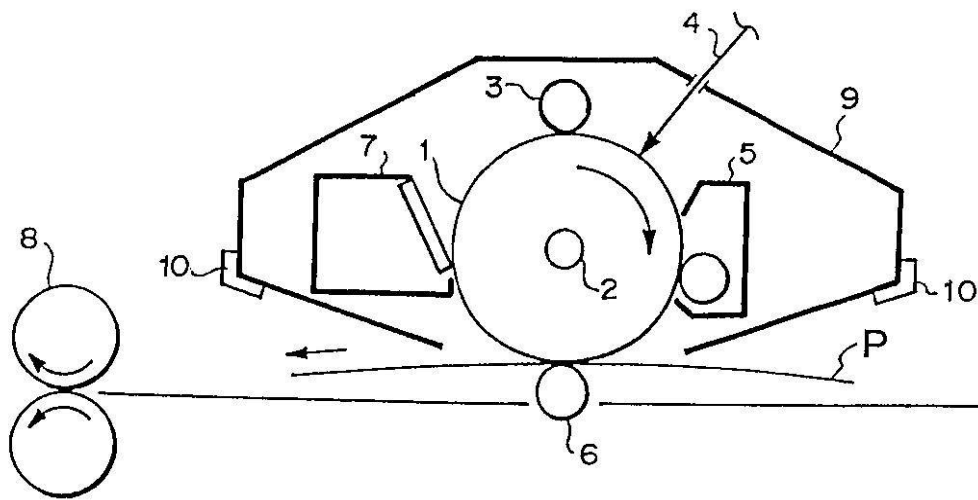
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 クリーニング手段
- 8 定着手段
- 9 プロセカートリッジ
- 10 案内手段
- P 転写材

10

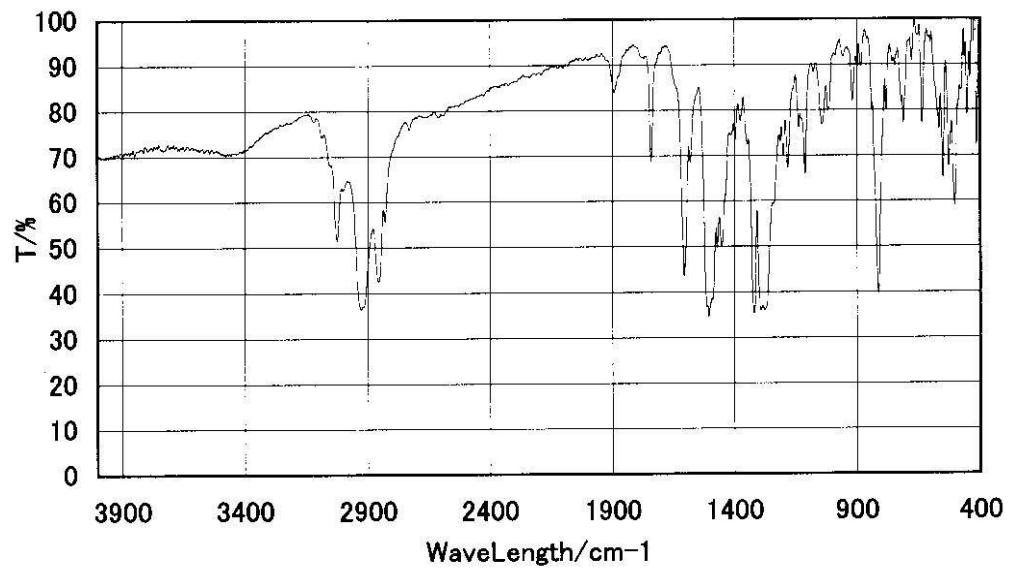
【図3】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 野中 正樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤井 淳史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 遠藤 健彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 松澤 優子

- (56)参考文献 特開2003-146950(JP,A)
特開2006-106677(JP,A)
特開2007-240952(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C07C 211/54
G03G 5/047
G03G 5/06
CA/REGISTRY(STN)